

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182963

(P2004-182963A)

(43) 公開日 平成16年7月2日 (2004.7.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C O 8 F 4/602

C O 8 F 4/602

4 H O 4 8

C O 7 F 5/06

C O 7 F 5/06

D

4 J 1 2 8

C O 8 F 10/00

C O 8 F 10/00 5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-39433 (P2003-39433)  
 (22) 出願日 平成15年2月18日 (2003.2.18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-104734 (P2002-104734)  
 (32) 優先日 平成14年4月8日 (2002.4.8)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-295882 (P2002-295882)  
 (32) 優先日 平成14年10月9日 (2002.10.9)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 301005614  
 東ソー・ファインケム株式会社  
 山口県周南市開成町4555番地  
 (74) 代理人 100067541  
 弁理士 岸田 正行  
 (74) 代理人 100108361  
 弁理士 小花 弘路  
 (74) 代理人 100087398  
 弁理士 水野 勝文  
 (74) 代理人 100103506  
 弁理士 高野 弘晋  
 (72) 発明者 加地 栄一  
 山口県徳山市緑町一丁目二番地 メゾンブ  
 ランシェ502号室

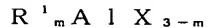
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒およびオレフィン重合触媒用修飾メチルアルミノキサン製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 ポリメチルアルミノキサンを用いた場合に匹敵あるいはそれを超える高い活性を安定して発現する修飾メチルアルミノキサンを用いたオレフィン重合用触媒を提供する

【解決手段】 一般式 (I)



(I)

(式中 R<sup>1</sup> は、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基、アリール基の炭化水素基を表し、X は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリロキシ基を示し、0 < m ≤ 3 である。)

で表される有機アルミニウム化合物とトリメチルアルミニウムから調製される修飾メチルアルミノキサン調製物であって、該修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来するメチル基のモル分率が 65 モル% 以上であるオレフィン重合触媒。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 ( I )



(式中  $R^1$  は、 $C_2 \sim C_{20}$  の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基、アリー  
ル基の炭化水素基を表し、 $X$  は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリロキシ  
基を示し、 $0 < m \leq 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物とトリメチルアルミニウムから調製される修飾メチル  
アルミノキサン調製物であって、該修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim$   
 $C_{20}$  の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来するメチル 10  
基のモル分率が 65 モル% 以上であるオレフィン重合触媒。

## 【請求項 2】

前記修飾メチルアルミノキサン調製物が、その中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基と  
メチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基の  
モル分率が 15 モル% 以下である請求項 1 に記載のオレフィン重合触媒。

## 【請求項 3】

前記一般式 ( I ) で表される有機アルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウム、  
トリ  $n$  -ヘキシルアルミニウムおよびトリ  $n$  -オクチルアルミニウムから選ばれる少  
なくとも 1 種である請求項 1 または請求項 2 に記載のオレフィン重合触媒。

## 【請求項 4】

微粒子状担体に、遷移金属化合物と修飾メチルアルミノキサン調製物が担持された固体触  
媒であることを特徴とするオレフィン重合触媒において用いられる修飾メチルアルミノキ  
サンが、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の修飾メチルアルミノキサンであるオレ  
フィン重合触媒。 20

## 【請求項 5】

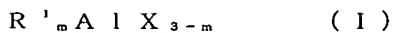
前記遷移金属化合物が、一般式 ( I I )



(式中、 $M$  は遷移金属元素を示し、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  は一緒になって、シ  
クロアルカジエニル骨格を有する有機基、アルキル基、アルコシキ基、アリーロキシ基、  
アルキルシリル基、アルキルアミド基、アルキルイミド基、アルキルアミノ基、アルキル 30  
イミノ基、ハロゲン原子を示す。) で表される化合物であることを特徴とする請求項 4 に  
記載のオレフィン重合触媒。

## 【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の修飾メチルアルミノキサン調製物を製造  
する方法であって、一般式 ( I )



( $R^1$  は、 $C_2 \sim C_{20}$  の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基、アリール基  
などの炭化水素基を表し、 $X$  は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリロキシ  
基を示し、 $0 < m \leq 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物を加水分解した後に、トリメチルアルミニウムの添加 40  
および添加後の加水分解反応が多段階に実施されることを特徴とする該修飾メチルアルミ  
ノキサン調製物の製造方法。

## 【請求項 7】

微粒子状担体を、前記修飾メチルアルミノキサン調製物で接触処理した後に、前記遷移金  
属化合物を接触させることを特徴とする請求項 5 に記載のオレフィン重合触媒の調製方法

## 【請求項 8】

遷移金属化合物と請求項 1 ないし請求項 3 に記載の修飾メチルアルミノキサンを含む触媒  
系あるいは請求項 5 に記載の固体触媒を用いるオレフィン重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【 産業上の利用分野 】

本発明は、新規な修飾メチルアルミノキサン調製物を用いたオレフィン重合触媒、オレフィン重合触媒用修飾メチルアルミノキサン調製物の製造方法、および新規な修飾メチルアルミノキサン調製物を重合触媒成分として用いたオレフィン重合方法に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来 の 技 術 】

【 特 許 文 献 1 】 特 開 昭 5 8 - 1 9 3 0 9 号 公 報

【 特 許 文 献 2 】 特 開 昭 6 0 - 3 5 0 0 5 号 公 報

10

【 特 許 文 献 3 】 特 開 昭 6 2 - 2 3 4 0 0 9 号 公 報

【 特 許 文 献 4 】 特 開 昭 6 3 - 2 3 4 0 0 9 号 公 報

【 特 許 文 献 5 】 特 開 昭 6 4 - 6 6 2 1 4 号 公 報

【 特 許 文 献 6 】 特 開 平 1 - 2 0 7 3 5 5 号 公 報

【 特 許 文 献 7 】 特 開 2 0 0 0 - 1 1 9 2 7 8 号 公 報

【 特 許 文 献 8 】 特 開 2 0 0 0 - 1 1 9 2 7 9 号 公 報

【 特 許 文 献 9 】 特 開 2 0 0 0 - 1 1 9 2 8 0 号 公 報

【 特 許 文 献 1 0 】 特 開 昭 6 0 - 2 6 0 6 0 2 号 公 報

【 特 許 文 献 1 1 】 特 開 昭 6 3 - 8 9 5 0 6 号 公 報

【 特 許 文 献 1 2 】 特 開 昭 6 3 - 1 7 8 1 0 8 号 公 報

20

【 特 許 文 献 1 3 】 特 開 平 1 - 3 1 5 4 0 7 号 公 報

【 特 許 文 献 1 4 】 特 開 平 2 - 2 2 3 0 8 号 公 報

【 特 許 文 献 1 5 】 特 開 昭 6 0 - 3 5 0 0 6 号 公 報

【 特 許 文 献 1 6 】 特 開 昭 6 0 - 3 5 0 0 7 号 公 報

【 特 許 文 献 1 7 】 特 開 昭 6 0 - 3 5 0 0 8 号 公 報

【 特 許 文 献 1 8 】 特 開 昭 6 1 - 1 0 8 6 1 0 号 公 報

【 特 許 文 献 1 9 】 特 開 昭 6 1 - 2 9 6 0 0 8 号 公 報

【 非 特 許 文 献 1 】 マ ク ロ モ レ キ ュ ー ル ス ( M a c r o m o l e c u l e s ) , 3 2 , 9 0 7 8 ( 1 9 9 9 )

【 非 特 許 文 献 2 】 ジ ャ ー ナ ル オ ブ ア メ リ カ ン ケ ミ カ ル ソ サ イ エ テ ィ ( J . A m C h e m . S o c ) . 1 1 8 , 1 1 6 6 4 ( 1 9 9 6 )

30

【 非 特 許 文 献 1 】 オ ル ガ ノ メ タ リ ッ ク ス ( O r g a n o m e t a l l i c s ) , 1 8 , 6 5 ( 1 9 9 9 )

## 【 0 0 0 3 】

アルミノキサンは、一般に有機アルミニウム化合物と水との部分加水分解反応により調製される縮合生成物であり、オレフィン重合体の製造において主触媒となる遷移金属化合物を効率的に活性化する助触媒成分として有用であることが知られている。原料の有機アルミニウム化合物にトリメチルアルミニウムを用いたポリメチルアルミノキサンが、特に優れた助触媒性能を示すことは広く知られている。これらの例として、

【 特 許 文 献 1 】、

40

【 特 許 文 献 2 】、

【 特 許 文 献 3 】、

【 特 許 文 献 4 】、

【 特 許 文 献 5 】、

【 特 許 文 献 6 】 などを挙げることができる。

## 【 0 0 0 4 】

また、2種類以上のアルキル基を有する修飾アルミノキサンに関する提案がなされている。例えば、

【 特 許 文 献 7 】、

【 特 許 文 献 8 】、

50

【特許文献 9】等に示されているように、C 2 以上のアルキル基を有するテトラアルキルジアルミノキサンとトリメチルアルミニウムを混合し、その後加水分解反応させることによる修飾メチルアルミノキサンが提案されている。これらの方法で合成される修飾メチルアルミノキサンは、芳香族炭化水素溶媒だけでなく、脂肪族炭化水素溶媒にも可溶であるため、芳香族溶媒の混入が制限される食品用途等のオレフィン重合体製造等へも幅広く利用することができる。また、これらの修飾メチルアルミノキサンは、良好な保存安定性を示し、その合成反応はマイルドで、反応制御が容易である。しかし、これまでに提案されている方法により製造される修飾メチルアルミノキサンは、ポリメチルアルミノキサンに比較すると活性が低く、改良が望まれていた。

【 0 0 0 5 】

10

ポリメチルアルミノキサンの脂肪族炭化水素溶媒への可溶化法は、

【特許文献 1 0】、

【特許文献 1 1】、

【特許文献 1 2】、

【特許文献 1 3】および

【特許文献 1 4】などに提案されている。その代表的な方法は、ポリメチルアルミノキサンを芳香族炭化水素溶媒中で製造した後に、トリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを接触させることにより、溶媒への溶解性向上を図ろうとするものである。しかし、このような方法では脂肪族炭化水素溶媒への溶媒置換を図る場合において、比較的高沸点の芳香族炭化水素溶媒を、減圧蒸留などの操作により除かなければならず、実際にそのような方法で溶媒置換を行ったとしても、数重量％程度の芳香族炭化水素溶媒の残留は避けられない。また、このような溶媒置換作業は実験室レベルでは有効な場合があるが、工業的な利用を目的とする製造では著しく困難である

20

遷移金属化合物およびアルミノキサンを、シリカ、アルミナ、塩化マグネシウムなどの固体担体に担持した固体触媒成分を、懸濁重合や気相重合に適用する方法が提案されている。これらの公知の例として、

【特許文献 1 0】、

【特許文献 1 1】、

【特許文献 1 2】、

【特許文献 1 3】、

【特許文献 1 4】などを挙げることができる。

30

【 0 0 0 6 】

前記のような固体触媒調製に用いられるアルミノキサンは、前述したほとんどの公知の例においてポリメチルアルミノキサンが用いられていた。ポリメチルアルミノキサンは、原料のトリメチルアルミニウムが他の有機アルミニウム化合物に比べ反応性が極めて高いため、部分加水分解反応を制御することは難しく、局部的な加水分解反応により生じる不溶な水酸化アルミニウム類似の無機アルミニウム化合物が、アルミニウム回収率の低下をもたらす。さらに、ポリメチルアルミノキサンは、会合が進行する事によりポリメチルアルミノキサンの溶媒への溶解度が低下する結果、不溶物が生成しやすく、保存安定性の点でも問題があった。このような理由から、アルミニウム回収率が高く、保存安定性に優れた修飾メチルアルミノキサンの開発が望まれていた。

40

【 0 0 0 7 】

しかし、これまでに知られていた修飾メチルアルミノキサンは、シリカなどを担体とする担持触媒へ利用した場合、固体触媒当たりの活性がポリメチルアルミノキサンを用いて調製された固体触媒の活性に比べて、極端に低くなるため、積極的な担持触媒系への展開はなされてこなかった。この低活性の原因は、修飾メチルアルミノキサン中に存在する C 2 以上のアルキル基を有するアルキルアルミニウム化合物および／または C 2 以上のアルキル基を有する修飾メチルアルミノキサンの存在量が担持触媒調製に適したものでなかったためと考えることができる。

【 0 0 0 8 】

50

最近、修飾メチルアルミノキサンが、ポリメチルアルミノキサンに匹敵あるいはそれを超える助触媒性能を示すとされる重合触媒系も見出されており、修飾メチルアルミノキサンの重合用助触媒としての展開が注目されている。これらの例として、

【非特許文献 1】、

【非特許文献 2】および

【非特許文献 3】などを挙げることが出来る。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、ポリメチルアルミノキサンを用いた場合に匹敵あるいはそれを超える高い活性を安定して発現する修飾メチルアルミノキサンを用いたオレフィン重合用触媒を提供することである。 10

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するため鋭意研究を続けた結果、2種類以上の有機アルミニウム化合物と酸素源となる水などの縮合剤との反応から得られる特定の修飾メチルアルミノキサンにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は以下の要旨にかかるものである。

【 0 0 1 1 】

( 1 ) 一般式 ( I ) 20

$R^1_m Al X_{3-m}$  ( I )

( 式中  $R^1$  は、 $C_2 \sim C_{20}$  の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基、アリール基の炭化水素基を表し、 $X$  は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリロキシ基を示し、 $0 < m \leq 3$  である。 )

で表される有機アルミニウム化合物とトリメチルアルミニウムから調製される修飾メチルアルミノキサン調製物であって、該修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来するメチル基のモル分率が 65 モル% 以上であるオレフィン重合触媒。

【 0 0 1 2 】

( 2 ) 前記修飾メチルアルミノキサン調製物が、その中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基のモル分率が 15 モル% 以下である ( 1 ) に記載のオレフィン重合触媒。 30

【 0 0 1 3 】

( 3 ) 前記一般式 ( I ) で表される有機アルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウム、トリ  $n$ -ヘキシルアルミニウムおよびトリ  $n$ -オクチルアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種である ( 1 ) または ( 2 ) に記載のオレフィン重合触媒。

【 0 0 1 4 】

( 4 ) 微粒子状担体に、遷移金属化合物と修飾メチルアルミノキサン調製物が担持された固体触媒であることを特徴とするオレフィン重合触媒において用いられる修飾メチルアルミノキサンが、( 1 ) ないし ( 3 ) のいずれか 1 項に記載の修飾メチルアルミノキサンであるオレフィン重合触媒。 40

【 0 0 1 5 】

( 5 ) 前記遷移金属化合物が、一般式 ( I I )

$M R^2 R^3 R^4 R^5$  ( I I )

( 式中、 $M$  は遷移金属元素を示し、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  は一緒になって、シクロアルカジエニル骨格を有する有機基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミド基、アルキルイミド基、アルキルアミノ基、アルキルイミノ基、ハロゲン原子を示す。 ) で表される化合物であることを特徴とする ( 4 ) に記載のオレフィン重合触媒。

【 0 0 1 6 】 50

(6) (1) ないし (4) のいずれか 1 項に記載の修飾メチルアルミノキサン調製物を製造する方法であって、一般式 (I)



( $R^1$  は、 $C_2 \sim C_{20}$  の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基、アリール基などの炭化水素基を表し、 $X$  は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリロキシ基を示し、 $0 < m \leq 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物を加水分解した後に、トリメチルアルミニウムの添加および添加後の加水分解反応が多段階に実施されることを特徴とする該修飾メチルアルミノキサン調製物の製造方法。

【0017】

(7) 微粒子状担体を、前記修飾メチルアルミノキサン調製物で接触処理した後に、前記遷移金属化合物を接触させることを特徴とする (5) に記載のオレフィン重合触媒の調製方法。

【0018】

(8) 遷移金属化合物と (1) ないし (3) に記載の修飾メチルアルミノキサンを含む触媒系あるいは (4) に記載の固体触媒を用いるオレフィン重合方法。

【0019】

すなわち本発明は、一般式 (I)



(式中  $R^1$  は、 $C_2 \sim C_{20}$  の直鎖あるいは分岐したアルキル基、アルケニル基、アリール基の炭化水素基を表し、 $X$  は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリロキシ基を示し、 $0 < m \leq 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物とトリメチルアルミニウムから調製される修飾メチルアルミノキサン調製物であって、該修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来するメチル基のモル分率が 65 モル% 以上である修飾メチルアルミノキサン調製物と任意の遷移金属化合物からなる触媒成分、および固体状担体にそれらを担持したオレフィン重合固体触媒に関するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0021】

本発明における修飾メチルアルミノキサンは、目的物である修飾メチルアルミノキサン以外に、未反応原料である前記一般式 (I) の有機アルミニウム化合物やトリメチルアルミニウムを含む組成物 (本発明では、「修飾メチルアルミノキサン調製物」と総称する) である。

【0022】

従って、前記 (1) 項における、「該修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基」とは、修飾メチルアルミノキサン分子中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基と修飾メチルアルミノキサン調製物中に残存する未反応の有機アルミニウム化合物中の  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基を合わせたものである。総モル数の対象となる前記 (1) 項の「メチル基」とは、修飾メチルアルミノキサン分子のアルミノキサン部位のメチル基と修飾メチルアルミノキサン調製物に含まれる未反応原料のトリメチルアルミニウム中のメチル基を合わせたものである。

【0023】

本発明における修飾メチルアルミノキサンとは、一般式 (I I I)



(式中、 $R^1$  は前記定義に同じであり、 $n$  および  $p$  は 1 ~ 60 の整数を示す。) で表される単位からなる化合物であると推定される。本発明における修飾メチルアルミノキサンは、上記単位を含むものであれば、鎖状構造であっても環状構造であってもよい。また、

10

20

30

40

50

修飾メチルアルミノキサンの構成単位  $-(R')AlO-$  と  $-(Me)AlO-$  は、一般式 (I I I) に示すようなブロック的な結合、あるいはランダム的またはそれらの混在した結合を有してよい。また、一般式 (I I I) の  $R'$  は 1 種類の炭化水素基を示すのではなく、具体的に例示した複数の炭化水素基が混ざり合ったものでよい。

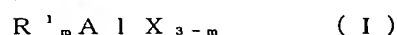
#### 【0024】

前記一般式 (I I I) 中の  $R'$  としては、より具体的に示すと、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、イソアミル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、 $n$ -オクチル基、イソオクチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などを挙げることができ、より好ましくは  $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、イソオクチル基である。

10

#### 【0025】

本発明の修飾メチルアルミノキサン調製物の製造に用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式 (I)



(式中、 $R'$  および  $m$  は前記定義に同じ) で表すことができる。

#### 【0026】

前記一般式 (I) 中の  $R'$  としては、より具体的には示すと、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、アミル基、イソアミル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、 $n$ -オクチル基、イソオクチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などを挙げることができる。X としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリロキシ基を挙げることができる。

20

#### 【0027】

このような有機アルミニウム化合物の具体例として、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ- $n$ -オクチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムを、トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウムを、またジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどの含ハロゲンアルキルアルミニウムを挙げることができる。また、これらの有機アルキルアルミニウムを単独あるいは組み合わせて用いることにより望ましい修飾メチルアルミノキサン調製物を調製することができる。修飾メチルアルミノキサン調製物の調製において、最も好ましい有機アルミニウム化合物およびその組み合わせは、トリメチルアルミニウムとトリアルキルアルミニウム、さらに詳しくはトリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウムあるいはトリ- $n$ -オクチルアルミニウムおよびこれらの組み合わせたものである。

30

#### 【0028】

これまでに提案されている修飾メチルアルミノキサン調製物は、主に修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基に対するメチル基のモル比によって規定されてきた。一般に、トリメチルアルミニウムを単独原料とするポリメチルアルミノキサンが、メタロセン触媒などの助触媒として用いてオレフィン重合を行う場合に、高い助触媒性能を発現するのに対し、前記一般式 (I) のトリメチルアルミニウム以外の有機アルミニウム化合物を原料とするアルミノキサンは、クロム錯体などの一部の触媒系を除いてほとんど助触媒性能を示さない。このような観点から、修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基に対するメチル基のモル比が高い方が高い助触媒性能を示すのではないかと推定される。しかし、上述したように修飾メチルアルミノキサン調製物中には目的とする修飾メチルアルミノキサン以外に未反応原料である前記一般式 (I) の有機アルミニウム化合物やトリメチルアルミニウムを含んでいるため、未反応原料の残留度合いに違いがある場合には上述した推定が成り立たず、より正確に修飾メチルアルミノキサン調製物の助触媒性能評価に繋がる方法として、修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在する  $C_2 \sim C_{20}$  の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミ

40

50

ノキサン部位に由来するメチル基のモル分率で規定する方法が、修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在するC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基に対するメチル基のモル比に勝ることを見出した。

【 0 0 2 9 】

さらに、さまざまな条件下で検討調製した修飾メチルアルミノキサン調製物を上記規定方法を抛り所として評価し、同時に均一系重合における修飾メチルアルミノキサン調製物の助触媒性能および修飾メチルアルミノキサンと遷移金属触媒を固体担体に担持した固体状触媒成分の重合性能を比較することにより、65モル%以上の場合にこれまでの修飾メチルアルミノキサンに比べて高く、ポリメチルアルミノキサンに匹敵するあるいはそれを超える比活性を示すことを見出した。

10

【 0 0 3 0 】

上述した規定法による規定値が65モル%を下回る場合には、市販されている修飾メチルアルミノキサンを超える助触媒性能を示さない。

【 0 0 3 1 】

メタロセン触媒等を主触媒として用いるオレフィン重合では、一般にトリメチルアルミニウムおよび一般式(1)で示されるC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物自身は助触媒性能をほとんど示さない。オレフィン重合に際しては、メタロセン触媒のモル数に対する助触媒中のアルミニウムのモル数を一定値に設定して評価するため、助触媒性能発現に寄与するポリメチルアルミノキサン成分に由来するアルミニウムの存在割合が大きい方が有利で、すなわち、有機アルミニウム成分が少ない方が有利となる。担体上へ担持する場合も同様に、ポリメチルアルミノキサン成分に由来するアルミニウムの存在割合が大きい方が有利で、すなわち有機アルミニウム成分が少ない方が有利となる。

20

【 0 0 3 2 】

また、これらの有機アルミニウム化合物は重合連鎖移動剤としての作用があるために高分子量体の調製を目的とする場合には少ない方が良い。

【 0 0 3 3 】

以上の観点から、(1)で規定した修飾メチルアルミノキサンを遷移金属化合物と組合せて、あるいはそれらを担持触媒調製に用いた場合に、オレフィン重合において高活性であることを見出した。

【 0 0 3 4 】

また、修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在するC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基とメチル基の総モル数に対するアルミノキサン部位に由来するC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基のモル分率が15モル%を超える場合には、通常市販されている修飾メチルアルミノキサンを超える助触媒性能を示さず、生成重合体の分子量が低下する。

30

【 0 0 3 5 】

本発明における修飾メチルアルミノキサンは、任意の不活性炭化水素を溶媒として用いることができる。脂肪族炭化水素としては、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシンなどの飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。これらの化合物の中で、好ましいものはn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびトルエンである。

40

【 0 0 3 6 】

本発明にかかる修飾メチルアルミノキサン調製物の合成法としては、これまでに知られている任意の方法を用いることができる。代表的な合成法は以下に示すようなものである。例えば、前記一般式(1)の有機アルミニウム化合物を一定量加水分解した後に、トリメチルアルミニウムを導入し、さらに一定量加水分解を行うものである。このような方法により調製された修飾メチルアルミノキサン調製物は、反応後の処理を特に必要としないが、必要により、例えばアルミニウム濃度の調整等を目的として、減圧下に溶媒および内在

50



する残留有機アルミニウム化合物などの低沸点化合物を留去することも出来る。さらに、加熱処理も反応途中に、必要に応じて行うことが出来る。

【 0 0 3 7 】

加水分解反応に用いられる水の形態としては、水滴や水蒸気、無機化合物の結晶水や水を窒素などの不活性ガスや不活性炭化水素溶媒で希釈したものが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

修飾メチルアルミノキサン調製物の合成に用いるトリメチルアルミニウムと前記一般式 ( 1 ) の有機アルミニウム化合物のモル比は、0.5 ~ 30 : 1 の範囲に任意に設定することができる。好ましいモル比は、修飾剤として用いる前記一般式 ( 1 ) の有機アルミニウム化合物の種類に依存するが、2 ~ 20 : 1 の範囲に調整することにより、アルミニウム回収率と助触媒性能のバランスに優れた修飾メチルアルミノキサン調製物を調整することができる。

【 0 0 3 9 】

縮合剤として用いられる水と前記一般式 ( 1 ) の有機アルミニウム化合物のモル比は、前記一般式 ( 1 ) の有機アルミニウム化合物の炭化水素基の鎖長に応じて0.1 ~ 1.5 : 1 の範囲に調整することが出来る。

【 0 0 4 0 】

反応温度としては、-50 ~ 50℃の間で実施することができ、好ましくは-30 ~ 30℃である。

【 0 0 4 1 】

反応終了後の修飾メチルアルミノキサン調製物溶液は、反応温度を保持したまま、しばらく攪拌熟成を行うことが好ましいが、反応溶媒の沸点よりも低い温度で加熱熟成を行うことも可能である。また、不活性炭化水素溶媒中の修飾メチルアルミノキサン濃度は1 ~ 40重量%の範囲で良く、好ましくは5 ~ 25重量%であり、さらに好ましくは5 ~ 20重量%である。

【 0 0 4 2 】

修飾メチルアルミノキサンは通常、加水分解を受けていない原料の前記一般式 ( 1 ) の有機アルミニウム化合物およびトリメチルアルミニウムが残存しており、本発明の修飾メチルアルミノキサン調製物中にもそれらを含んでいる。例えば、炭化水素基としてイソブチル基を用いた場合、修飾メチルアルミノキサン調製物中に存在するメチル基/イソブチル基のモル比 (以下、Me/iBu比と略記) は、修飾メチルアルミノキサン調製物の加水分解時に発生する成分をガスクロマトグラフを用いた定量分析を行うことにより求めることが出来る。

【 0 0 4 3 】

本発明による修飾メチルアルミノキサン調製物は、未反応原料として内在するトリメチルアルミニウムおよびアルミノキサン部位に由来するメチル基のモル分率 (それぞれ、Me (TMAI), Me (修飾メチルアルミノキサン) と略記)、C2 ~ C20の炭化水素基を有する残存有機アルミニウム化合物およびアルミノキサン部位に由来するC2以上の炭化水素基のモル分率 (それぞれ、R (A1R3), R (修飾メチルアルミノキサン) と略記) により特徴づけることができる。

【 0 0 4 4 】

上述した修飾メチルアルミノキサン中のそれぞれの成分のモル分率は、修飾メチルアルミノキサン調製物の<sup>1</sup>H-NMR測定により、それぞれの成分に帰属できる面積比から求めることができる。以下にトリメチルアルミニウム (以下、TMAIと略記) とトリイソブチルアルミニウム (以下、TIBAIと略記) を2種類の有機アルミニウム化合物に用いた場合の修飾メチルアルミノキサン調製物の具体的なMe (修飾メチルアルミノキサン), Me (TMAI), iBu (修飾メチルアルミノキサン), iBu (TIBAI) のモル分率の求め方を例示する。

【 0 0 4 5 】

まず、重溶媒にはd<sub>8</sub>-THFを用いて修飾メチルアルミノキサン調製物の<sup>1</sup>H-NMR

20

30

40

50

測定を実施する。<sup>1</sup>H-NMR測定は300MHz バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッドのGemini 2000 NMR測定装置を用い、測定温度24℃で行った。<sup>1</sup>H-NMRチャートの例を図1に示す。

(i) 0.5ppmから-1ppm程度に現われる修飾メチルアルミノキサンのMe基およびメチレン基ピークの全体の積分値をI(修飾メチルアルミノキサン)とする。

(ii) 0ppm付近のTIBALに由来するメチレン基ピークを接線-Aにより切り出し、その積分値 I(TIBAL-iBu)を求める。同様に、接線-Aで区切られた下部の修飾メチルアルミノキサンに由来するメチレン基ピークを切り出し、その積分値 I(修飾メチルアルミノキサン-iBu)を求める。

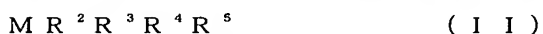
(iii) (ii)と同様に、-0.8ppm付近のTMALに由来するMe基ピークを接線-Bにより切り出し、その積分値 I(TMAL-Me)を求める。同様に、接線-Bで区切られた下部の修飾メチルアルミノキサンに由来するMe基ピークを切り出し、その積分値 I(修飾メチルアルミノキサン-Me)を求める。

(iv) (ii), (iii)で求めたそれぞれの積分値を、それぞれの基のプロトン数で割った後に、規格化することによりMe(修飾メチルアルミノキサン), Me(TMAL), iBu(修飾メチルアルミノキサン), iBu(TIBAL)のモル分率を計算する。

#### 【0046】

なお、それぞれのピークの切り出し方法としては、カーブフィッティングやベースラインコレクションなどにより簡便に行うことが出来る。

本発明の修飾メチルアルミノキサン調製物と組合わせて重合触媒調製に用いることの出来る遷移金属化合物は、オレフィン重合用触媒として知られている公知の触媒を用いることが出来る。このような遷移金属化合物は、例えば一般式(II)



(式中、Mは遷移金属元素を示し、 $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ は一緒になって、シクロアルカジェニル骨格を有する有機基、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルシリル基、アルキルアミド基、アルキルイミド基、アルキルアミノ基、アルキルイミノ基、ハロゲン原子を示す。)で表すことができる。

#### 【0047】

一般式(II)中のMとしては、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルあるいはパラジウムであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、クロム、鉄、ニッケルである。

#### 【0048】

前記一般式(II)において、好ましい遷移金属化合物としては、シクロアルカジェニル骨格を有する配位子が1個ないし2個配位したメタロセン化合物である。シクロアルカジェニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジェニル基、メチルシクロペンタジェニル基、エチルシクロペンタジェニル基、ブチルシクロペンタジェニル基、ジメチルシクロペンタジェニル基、ペンタメチルシクロペンタジェニル基などのアルキル置換シクロペンタジェニル基、インデニル基、フルオレニル基などを例示することができ、シクロアルカジェニル基は2価の置換アルキレン基、置換シリレン基等で架橋されていてもよい。

#### 【0049】

シクロアルカジェニル骨格を有する配位子以外の配位子は、炭素数が1~20の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルシリル基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン原子または水素原子である。炭素数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としてはベンジル基などが例示される。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキ

20

30

40

50

シ基などが例示され、アリーロキシ基としてはフェノキシ基などが例示される。これらの基にはハロゲン原子などが置換していてもよい。アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基などが例示される。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。

#### 【 0 0 5 0 】

前記一般式 ( I I ) 中の M がジルコニウムである場合の、シクロアルカジェニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物について、具体的に化合物を例示する。ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムモノブロミドモノハイドライド、ビス (シクロペンタジェニル) メチルジルコニウムハイドライド、ビス (シクロペンタジェニル) エチルジルコニウムハイドラ  
10 イド、ビス (シクロペンタジェニル) フェニルジルコニウムハイドライド、ビス (シクロペンタジェニル) ベンジルジルコニウムハイドライド、ビス (シクロペンタジェニル) ネオペンチルジルコニウムハイドライド、ビス (メチルシクロペンタジェニル) ジルコニウムモノクロリドハイドライド、ビス (インデニル) ジルコニウムモノクロリドハイドラ  
20 イド、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (シクロペンタジェニル) メチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) エチルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) ベンジルジルコ  
ニウムモノクロリド、ビス (メチルシクロペンタジェニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ジメチルシクロペンタジェニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1-ブチルシクロ  
40 ペンタジェニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (インデニル) ジルコニウムジブロミド、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムジメチル、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムジフェニル、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムジベンジル、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムモノメトキシモノクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムモノエトキシモノ  
クロリド、ビス (メチルシクロペンタジェニル) ジルコニウムモノエトキシモノクロリド、ビス (シクロペンタジェニル) ジルコニウムモノフエノキシモノクロリド、ビス (フル  
60 オレニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

#### 【 0 0 5 1 】

また、前記一般式 ( I I ) 中の M がジルコニウムであり、シクロアルカジェニル骨格を有する配位子を少なくとも 2 個以上含み、かつこの少なくとも 2 個のシクロアルカジェニル骨格を有する配位子がエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基、ジメチルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されている遷移金属化合物について、具体的な化合物を例示する。エチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジエチルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) ジフェニルジルコニウム、エチレンビス (インデニル) メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス (インデニル) エチル  
40 ジルコニウムモノクロリド、エチレンビス (インデニル) メチルジルコニウムモノブロミド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムプロミドなどを挙げる事が出来る。

#### 【 0 0 5 2 】

これらの遷移金属化合物は、均一系重合に際して、1 種類のみ使用してもよいし、分子量分布調整等を目的として 2 種類以上を使用してもよい。また、あらかじめ固体触媒調製を行う場合に際しては、これらの遷移金属化合物を 1 種類のみ使用してもよいし、分子量分布調整等を目的として 2 種類以上を使用してもよい。

#### 【 0 0 5 3 】

本発明において、固体触媒調製に用いられる微粒子担体としては、無機化合物であって、粒子形状が 5 ~ 200  $\mu\text{m}$  の微粒子状物が用いられる。微粒子担体の無機化合物としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  などの酸化物およびそれらの

混合物を挙げる事ができ、好ましくは $\text{SiO}_2$ である。また、有機化合物であっても、アルミノキサンが吸着できる水酸基などの反応点を有するものであれば利用することが出来る。

#### 【 0 0 5 4 】

本発明において用いられる微粒子担体の表面水酸基量は $0.1 \sim 4 \text{ mmol/g}$ の範囲のものをを用いる事が出来、好ましくは $1.0 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ である。なお、表面水酸基量の測定は、例えば微粒子担体とトリメチルアルミニウムを接触させて反応により発生したメタンガス量を測定することにより、簡便に行うことが出来る。

#### 【 0 0 5 5 】

本発明における微粒子担体上への修飾メチルアルミノキサン調製物の担持量は、一般に表面水酸基量により制御することが出来る。本発明における固体触媒上へ担持される修飾メチルアルミノキサン担持量は、 $3 \sim 10 \text{ mmol/g}$ の範囲にあり、好ましくは $4 \sim 8 \text{ mmol/g}$ である。本特許の表面水酸基量は、上述したメタンガス発生量で測定されたものである。微粒子担体に吸着している水やアルコールのような活性水素を有する化合物との反応によって生じるメタンガス量も特に区別していない。しかし、吸着水などから発生するメタンガスを含んで求められた表面水酸基量が上述した範囲に入るものであれば、修飾メチルアルミノキサンの担持量は $3 \sim 10 \text{ mmol/g}$ の範囲にある。

#### 【 0 0 5 6 】

粒子状担体への遷移金属化合物の担持量は、粒子状担体の形状、表面水酸基量ならびに修飾メチルアルミノキサン調製物の担持量によって制御することが出来る。本発明における固体触媒上に担持される遷移金属化合物量は、 $0.03 \sim 0.3 \text{ mmol/g}$ の範囲にあり、好ましくは $0.05 \sim 0.15 \text{ mmol/g}$ である。固体触媒上に担持される遷移金属化合物量が、 $0.03 \text{ mmol/g}$ よりも小さい場合、遷移金属化合物 $1 \text{ mol}$ 当たりの重合活性はむしろ高くなる傾向にあるが、固体触媒重量当たりの重合活性が小さくなり、ポリマーの生産性および固体触媒調製にかかるコストが大きくなってしまふ。また、固体触媒上に担持される遷移金属化合物量が、 $0.3 \text{ mmol/g}$ よりも大きい場合、固体触媒重量当たりの活性および遷移金属化合物 $1 \text{ mol}$ 当たりの重合活性ともに低くなってしまふ。この現象は、粒子状担体表面へ過剰な遷移金属化合物が担持した結果、担体表面にクラスター状に遷移金属化合物が堆積するためと考える事が出来る。すなわち、遷移金属化合物と助触媒である修飾メチルアルミノキサンとの効率的な接触が阻害され、結果として固体触媒当たりの重合活性が低くなるものと理解される。

#### 【 0 0 5 7 】

本発明のオレフィン重合用固体触媒は、(A) 遷移金属化合物と (B) 修飾メチルアルミノキサン調製物を固体状担体とを適当な不活性化炭化水素溶媒中で接触させる事により調製することが出来る。本発明のオレフィン重合用固体触媒を調製する方法は、任意の方法をとることが出来るが、微粒子状担体と修飾メチルアルミノキサンを溶媒中で接触させ、ついで遷移金属化合物を接触させる方法が最も好ましい。

#### 【 0 0 5 8 】

オレフィン重合触媒を調製する温度は、 $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で行われ、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である。

#### 【 0 0 5 9 】

また、遷移金属化合物と修飾メチルアルミノキサン調製物を固体状担体と接触させる時間は、 $0.5 \sim 10$ 時間の範囲でよく、好ましくは $0.5 \sim 2$ 時間である。

#### 【 0 0 6 0 】

本発明にかかるオレフィン重合触媒の調製には、任意の不活性化炭化水素を溶媒として用いることができる。脂肪族炭化水素としては、例えば $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、イソオクタンおよび精製ケロシンなどの飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 $o$ -キシレン、 $m$ -キシレン、 $p$ -キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。これらの化合物の中で、

好ましいものは *n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびトルエンである。

#### 【 0 0 6 1 】

本発明の修飾メチルアルミノキサン調製物を用いた均一系重合および本発明の修飾メチルアルミノキサン調製物を用いて調製された担持触媒を使用する重合は、重合形式として、溶媒を用いる溶液重合、溶媒を用いないバルク重合や気相重合等のいずれの方法においても適した性能を発揮する。また、連続重合、回分式重合のいずれの方法においても好ましい性能を発揮し、分子量調節剤としての水素なども必要に応じて用いることが出来る。

#### 【 0 0 6 2 】

重合に用いられるモノマーについては、オレフィン系モノマーの単独およびそれらの組み合わせられた共重合に用いることができる。具体例を示せば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの $\alpha$ -オレフィン、ビスフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンなどのハロゲン置換オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネンなどの環状オレフィンが挙げられる。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 【 実施例 】

以下に本発明を実施例で詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。以下の反応は窒素ガス雰囲気下に行い、溶媒はすべて脱水して使用した。また水にはイオン交換水を用いた。

#### 【 0 0 6 4 】

##### 実施例 1

##### ( 1 ) 修飾メチルアルミノキサン調製物の合成

攪拌装置を有する内容積 5 L のセパラブルフラスコに、トリイソブチルアルミニウム ( T I B A L ) 315.2 g ( 1.59 mol )、*n*-ヘキサン 1219.2 g を入れた。この溶液に -5℃ で水 20.1 g ( 1.11 mol ) を添加した。この反応液にトリメチルアルミニウム ( T M A L ) 183.2 g ( 2.54 mol ) を投入し、50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。さらに、この溶液に同温度で 36.7 g ( 2.04 mol ) の水を添加した。

#### 【 0 0 6 5 】

上記反応液に、さらに T M A L 82.8 g ( 1.15 mol ) を投入し、50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。この溶液に -5℃ で水 24.81 g ( 1.38 mol ) を添加した。さらに、この反応液の 50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。

析出したゲル成分をガラスフィルターで濾過除去し、修飾メチルアルミノキサンの *n*-ヘキサン溶液を得た。この溶液の Al 原子基準で示す収率は、80% であった。修飾メチルアルミノキサン加水分解時の発生ガスをガスクロ分析することにより求めた Me / i B u 比、<sup>1</sup>H-NMR より求めた未反応 T M A L および修飾メチルアルミノキサン調製物由来のメチル基と未反応 T I B A L および修飾メチルアルミノキサン調製物由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を表 1 にまとめた。

##### ( 2 ) エチレン重合評価

磁気攪拌装置を持つ 500 ml の四つ口フラスコにトルエン 250 ml を導入し、34℃ に加熱した。これに Al 原子換算で 0.16 g の修飾メチルアルミノキサンの *n*-ヘキサン溶液を加え、さらに Al / Z r のモル比が 5000 となるようにジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド ( C p <sub>2</sub> Z r C l <sub>2</sub> ) を加え、40℃ に昇温しながらエチレンガスを吹き込んだ。10 分後に、エチレンガスの供給を止め、メタノールを投入して触媒を失活させた。生成したポリエチレンを濾過乾燥し、重合活性を求めたところ 69 × 10<sup>6</sup> g - P E / mol - Z r · a t m · h r であった。

#### 【 0 0 6 6 】

##### 実施例 2

##### ( 1 ) 修飾メチルアルミノキサン調製物の合成

実施例 1 において、2 回目に投入する水と T M A L の添加比が 1 . 0 となるように水の添加量を変えたことを除いては、実施例 1 と同様に修飾メチルアルミノキサン合成を行った。結果を表 1 にまとめた。

#### ( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $58 \times 10^6 \text{ g-P E / m o l - Z r } \cdot \text{ a t m } \cdot \text{ h r}$  であった。

#### 実施例 3

##### ( 1 ) 修飾メチルアルミノキサン調製物の合成

実施例 1 において、2 回目に投入する T M A L を 114 . 6 g ( 1 . 59 m o l ) としたことを除いては、実施例 1 と同様に修飾メチルアルミノキサン合成を行った。結果を表 1 にまとめた。

##### ( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $70 \times 10^6 \text{ g-P E / m o l - Z r } \cdot \text{ a t m } \cdot \text{ h r}$  であった。

#### 実施例 4

##### ( 1 ) 修飾メチルアルミノキサン調製物の合成

攪拌装置を有する内容積 5 L のセパラブルフラスコに、T I B A L 315 . 2 g ( 1 . 59 m o l % )、n-ヘキサン 1219 . 2 g を入れた。この溶液に - 5℃ で水 20 . 1 g ( 1 . 11 m o l ) を添加した。この反応液に T M A L 183 . 2 g ( 2 . 54 m o l ) を投入し、50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。さらに、この溶液に同温度で 36 . 7 g ( 2 . 04 m o l ) の水を添加した。この反応液中のゲル成分をガラスフィルターで濾過除去した。

##### 【 0067 】

上記濾液に T M A L 82 . 8 g ( 1 . 15 m o l ) を投入し、50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。この溶液に - 5℃ で水 24 . 81 g ( 1 . 38 m o l ) を添加した。この反応液の 50℃ 加熱熟成をさらに 1 時間行った。

##### 【 0068 】

析出したゲル成分をガラスフィルターで濾過除去し、修飾メチルアルミノキサンの n-ヘキサン溶液を得た。この溶液の A l 原子基準で示す収率は、72% であった。修飾メチルアルミノキサン加水分解時の発生ガスをガスクロ分析することにより求めた Me / i B u 比、<sup>1</sup>H-NMR より求めた未反応 T M A L および修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応 T I B A L および修飾メチルアルミノキサン由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を表 1 にまとめた。

##### ( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $63 \times 10^6 \text{ g-P E / m o l - Z r } \cdot \text{ a t m } \cdot \text{ h r}$  であった。

#### 実施例 5

##### ( 1 ) 修飾メチルアルミノキサン調製物の合成

攪拌装置を有する内容積 5 L のセパラブルフラスコに、T I B A L 315 . 2 g ( 1 . 59 m o l % )、n-ヘキサン 1219 . 2 g を入れた。この溶液に - 5℃ で水 20 . 1 g ( 1 . 11 m o l ) を添加した。この反応液に T M A L 266 g ( 3 . 69 m o l ) を投入し、50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。さらに、この溶液に同温度で 61 . 5 g ( 3 . 42 m o l ) の水を添加し、50℃ 加熱熟成を 1 時間行った。

##### 【 0069 】

析出したゲル成分をガラスフィルターで濾過除去し、修飾メチルアルミノキサン調製物の n-ヘキサン溶液を得た。この溶液の A l 原子基準で示す収率は、79% であった。修飾メチルアルミノキサン調製物加水分解時の発生ガスをガスクロ分析することにより求めた Me / i B u 比、<sup>1</sup>H-NMR より求めた未反応 T M A L および修飾メチルアルミノキサン調製物由来のメチル基と未反応 T I B A L および修飾メチルアルミノキサン調製物由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を表 1 にまとめた。

【 0 0 7 0 】

( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $5.9 \times 10^6 \text{ g-PE} / \text{mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$  であった。

【 0 0 7 1 】

実施例 6

( 1 ) 修飾メチルアルミノキサンの合成

実施例 1 において、TIBAL の代わりにトリ-*n*-オクチルアルミニウムを 583.0 g ( 1.59 mol ) 用いたことを除いては、実施例 1 と同様に修飾メチルアルミノキサンの合成を行った。結果を表 1 にまとめた。

10

( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $7.2 \times 10^6 \text{ g-PE} / \text{mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$  であった。

【 0 0 7 2 】

実施例 7

( 1 ) 修飾メチルアルミノキサンの合成

実施例 1 において、*n*-ヘキサン溶媒の代わりにトルエンを用い、2 回目に投入する TMAL を 156.3 g ( 2.23 mol ) 用いたことを除いては、実施例 1 と同様に修飾メチルアルミノキサンの合成を行った。結果を表 1 にまとめた。

( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $7.3 \times 10^6 \text{ g-PE} / \text{mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$  であった。

20

【 0 0 7 3 】

比較例 1

( 2 ) エチレン重合評価

市販の修飾メチルアルミノキサンのヘキサン溶液を用いた以外は、実施例 1 記載の方法と同様に重合評価を実施した。ここで用いた市販の修飾メチルアルミノキサンの加水分解発生ガスのガスクロ分析により求めた Me / i Bu 比、 $^1\text{H-NMR}$  より求めた未反応 TMAL および修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応 TIBAL および修飾メチルアルミノキサン由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を表 1 にまとめた。重合活性

30

は  $3.7 \times 10^6 \text{ g-PE} / \text{mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$  であった。

【 0 0 7 4 】

比較例 2

( 1 ) 修飾メチルアルミノキサンの合成

攪拌装置を有する内容積 5 L のセパラブルフラスコに、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム (TNHAL) 449.1 g ( 1.59 mol )、*n*-ヘキサン 1219.2 g を入れた。この溶液に  $-5^\circ\text{C}$  で水 20.1 g ( 1.11 mol ) を滴下した。この反応液に TMAL 183.2 g ( 2.54 mol ) を投入し、 $50^\circ\text{C}$  加熱熟成を 1 時間行った。この溶液に同温度で水 36.7 g ( 2.04 mol ) を添加した。この反応液をさらに  $50^\circ\text{C}$  加熱熟成を 1 時間行った。

40

【 0 0 7 5 】

析出した固形分をガラスフィルターで濾過除去し、修飾メチルアルミノキサン溶液を得た。この溶液の Al 原子基準で示す収率は 75 % であった。修飾メチルアルミノキサンの加水分解発生ガスのガスクロ分析により求めた Me / *n*-Hex 比、 $^1\text{H-NMR}$  より求めた未反応 TMAL および修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応 TNHAL および修飾メチルアルミノキサン由来の *n*-ヘキシル基のモル分率を表 1 にまとめた。

【 0 0 7 6 】

( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は  $7 \times 10^6 \text{ g-PE} / \text{mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$  であった。

50

【 0 0 7 7 】

比較例 3

( 2 ) エチレン重合評価

実施例 1 の修飾メチルアルミノキサンの代わりに市販のポリメチルアルミノキサンを用いた以外は、実施例 1 の方法と同様にエチレン重合を実施した。ここで用いたポリメチルアルミノキサンの<sup>1</sup>H-NMRにより求めた未反応TMA Lおよびポリメチルアルミノキサン由来のメチル基のそれぞれのモル分率は、Me (PMAO) 52.3 mol %, Me (TMA L) 47.7 mol %であった。重合活性は $62 \times 10^6 \text{ g-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。

【 0 0 7 8 】

10

比較例 4

特開 2000-119279 号公報の実施例 12 と同様の方法でメチルアルミノキサン成分を合成した。すなわち、十分に乾燥し、窒素置換した100 ml フラスコに、TIBA L の25%トルエン溶液 40 g (TIBA L 0.050 mol) を、窒素雰囲気下で仕込んだ。100 ml フラスコには、磁気攪拌スターラーチップとお反応液の温度を測定するための温度抵抗体を備え付けた。反応温度0~10℃で、攪拌下に水1.099 g (0.061 mol) を添加した。水を添加した後に、反応液を75℃に加熱昇温したところ、粘性のゲル状物が生成した。この反応液に、TMA L 3.63 g (0.050 mol) を添加し、80℃で1時間反応した。得られた反応液は、ゲル状不溶物の生成が認められ、上澄み反応液のアルミニウム濃度を測定したところ、3.51 wt %であった。A 20  
l 回収率ベースとしたアルミニウム回収率を求めたところ、58.9%であった。また、得られた上澄み液の加水分解発生ガスのガスクロ分析により求めたMe/iBu比、<sup>1</sup>H-NMRより求めた未反応TMA Lおよび修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応TIBA Lおよび修飾メチルアルミノキサン由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を、表1にまとめた。

【 0 0 7 9 】

( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、得られたポリマーはトレース量であった。

【 0 0 8 0 】

30

比較例 5

溶媒にn-ヘキサンを用いたこと以外は、比較例 4 と同様にして、メチルアルミノキサン成分を合成したところ、A l 回収率ベースとしたアルミニウム回収率を求めたところ、94.8%であった。また、得られた上澄み液の加水分解発生ガスのガスクロ分析により求めたMe/iBu比、<sup>1</sup>H-NMRより求めた未反応TMA Lおよび修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応TIBA Lおよび修飾メチルアルミノキサン由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を、表1にまとめた。

【 0 0 8 1 】

( 2 ) エチレン重合評価

重合評価は実施例 1 記載の方法と同様に実施したところ、重合活性は $8 \times 10^6 \text{ g-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。 40

【 0 0 8 2 】

【 表 1 】



	Yield (%)	Me/R	PE活性 *10 <sup>6</sup> g/mol-Zr-atm-hr	Me(MMAO) (mol%)	Me(TMAI) (mol%)	R(MMAO) (mol%)	R(AIR) (mol%)
実施例1	80	48	69	75.9	7.0	135	36
実施例2	84	47	58	70.8	11.7	115	60
実施例3	75	5.8	70	82.0	29	10.1	5.0
実施例4	72	5.1	63	75.0	85	130	35
実施例5	79	3.6	55	70.0	80	148	7.2
実施例6	80	6.7	72	87.0	35	65	7.0
実施例7	88	13.1	73	90.0	29	5.1	20
比較例1	85	2.7	37	58.0	146	14.7	12.7
比較例2	75	2.8	7	38.5	28.7	15.5	17.4
比較例4	58.9	1.6	trace	0	62.1	9.2	28.7
比較例5	94.8	4.2	8	10.8	69.8	12.9	6.5

MMAO：修飾メチルアルミニウムキサン  
実施例 1～5, 7 および比較例 1, 4, 5：R=イソプロピル基、実施例 6：R=n-オクチル基  
比較例 2：R=n-ヘキシル基

10

20

30

40

【 0 0 8 3 】

実施例 8

( 2 ) シリカ担持触媒の調製

十分に乾燥し、窒素置換したガラス製のフラスコにシリカ（比表面積 292 m<sup>2</sup>/g, 表面水酸基量 3.2 mmol/g, 平均粒径 42 μm） 7 g とトルエン 200 ml 50

を添加し、懸濁状態とした。これに、実施例1の修飾メチルアルミノキサン調製物を80 mmolを室温で30分かけて滴下した。その後、溶液を80℃にまで昇温し、その温度で1時間熟成した。上澄み液を除去し、トルエンで洗浄することにより、シリカに修飾メチルアルミノキサンを担持した固体を得た。

#### 【0084】

次に、ジルコノセンジクロライド 0.55 mmolをトルエンに溶解した溶液を室温で上記で得られた固体触媒スラリー溶液中へ滴下し、その温度で2時間熟成を行った。上澄み液を除去し、乾燥トルエンで洗浄することにより、1 g当たり0.090 mmolのZrと4.95 mmolのAlを含有する固体触媒を得た。

#### 【0085】

##### (3) エチレン重合評価

磁気攪拌装置を持つ1000 mlのオートクレーブにヘキサン500 mlを導入し、系内をエチレンで置換した。その後、系内を70℃へ昇温した。TIBAL 0.89 mmolを添加し、上記で調製した固体触媒を20 mg導入した後に、エチレン圧0.78 MPaで30分間重合を行った。濾過によりポリマーを回収し、減圧下に60℃で6時間乾燥することにより、ポリエチレンを得た。このときのエチレン重合活性は、720 kg-PE/mol-Zr·atm·hrであった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

#### 【0086】

##### 実施例9

##### (2) シリカ担持触媒の調製

実施例2で得た修飾メチルアルミノキサンを用いた以外は、実施例8記載の方法と同様にして固体触媒を調製した。固体触媒は、1 g当たり0.093 mmolのZrと5.65 mmolのAlを含有する。

##### (3) エチレン重合評価

上記で調製した固体触媒を用いたこと以外は、実施例8記載の方法と同様にエチレン重合を実施した。このときのエチレン重合活性は、662 kg-PE/mol-Zr·atm·hrであった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

#### 【0087】

##### 実施例10

##### (1) 修飾メチルアルミノキサン調製物の合成

攪拌装置を有する内容積5 Lのセパラブルフラスコに、TIBAL 50.0 g (0.25 mmol)、トルエン1200 gを入れた。この溶液に-5℃で水1.4 g (0.07 mmol)を滴下した。この反応液にTMAL 180.0 g (2.50 mmol)を投入し、50℃加熱熟成を1時間行った。この溶液に同温度で水33.8 g (1.88 mmol)を添加した。この反応液をさらに50℃加熱熟成を1時間行った。

#### 【0088】

析出した固形分をガラスフィルターで濾過除去し、修飾メチルアルミノキサン溶液を得た。この溶液のAl原子基準で示す収率は86%であった。修飾メチルアルミノキサンの加水分解発生ガスのガスクロ分析により求めたMe/iBu比、<sup>1</sup>H-NMRより求めた未反応TMALおよび修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応TIBALおよび修飾メチルアルミノキサン由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を表2にまとめた。

#### 【0089】

##### (2) シリカ担持触媒の調製

上記で得た修飾メチルアルミノキサンを用いた以外は、実施例8記載の方法と同様にして固体触媒を調製した。固体触媒は、1 g当たり0.07 mmolのZrと5.95 mmolのAlを含有していた。

#### 【0090】

##### (3) エチレン重合評価

上記で調製した固体触媒を用いたこと以外は、実施例8記載の方法と同様にエチレン重合

10

20

30

40

50

を実施した。このときのエチレン重合活性は、 $770 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

【0091】

#### 比較例 6

##### (2) シリカ担持触媒の調製

比較例 1 で用いた市販の修飾メチルアルミノキサンへのキサン溶液を用いた以外は、実施例 8 記載の方法と同様にして固体触媒を調製した。固体触媒は、 $1 \text{ g}$  当たり  $0.087 \text{ mmol}$  の  $\text{Zr}$  と  $5.80 \text{ mmol}$  の  $\text{Al}$  を含有していた。

【0092】

##### (3) エチレン重合評価

上記で調製した固体触媒を用いたこと以外は、実施例 8 記載の方法と同様にエチレン重合を実施した。このときのエチレン重合活性は、 $357 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

【0093】

#### 比較例 7

##### (2) シリカ担持触媒の調製

市販の修飾メチルアルミノキサンのトルエン溶液を用いた以外は、実施例 8 記載の方法と同様にして固体触媒を調製した。ここで用いた修飾メチルアルミノキサンの $^1\text{H-NMR}$ より求めた未反応  $\text{TMAI}$  および修飾メチルアルミノキサン由来のメチル基と未反応  $\text{TI-BAl}$  および修飾メチルアルミノキサン由来のイソブチル基のそれぞれのモル分率を表 2 にまとめた。得られた固体触媒は、 $1 \text{ g}$  当たり  $0.080 \text{ mmol}$  の  $\text{Zr}$  と  $4.80 \text{ mmol}$  の  $\text{Al}$  を含有していた。

【0094】

##### (3) エチレン重合評価

上記で調製した固体触媒を用いたこと以外は、実施例 8 記載の方法と同様にエチレン重合を実施した。このときのエチレン重合活性は、 $189 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

【0095】

#### 比較例 8

##### (2) シリカ担持触媒の調製

比較例 3 で用いた市販のポリメチルアルミノキサンを用いたこと以外は、実施例 8 記載の方法と同様にして固体触媒を調製した。固体触媒は、 $1 \text{ g}$  当たり  $0.068 \text{ mmol}$  の  $\text{Zr}$  と  $4.56 \text{ mmol}$  の  $\text{Al}$  を含有していた。

【0096】

##### (3) エチレン重合評価

上記で調製した固体触媒を用いたこと以外は、実施例 8 記載の方法と同様にエチレン重合を実施した。このときのエチレン重合活性は、 $323 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

【0097】

#### 比較例 9

##### (2) シリカ担持触媒の調製

比較例 3 で用いた市販のポリメチルアルミノキサンを減圧下に濃縮することにより調製した濃縮  $\text{PMAO}$  を用いたこと以外は、実施例 8 記載の方法と同様にして固体触媒を調製した。このとき使用した濃縮ポリメチルアルミノキサンの $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた未反応  $\text{TMAI}$  およびポリメチルアルミノキサン由来のメチル基のそれぞれのモル分率は、 $\text{Me}(\text{PMAO})$   $68.7 \text{ mol}\%$ 、 $\text{Me}(\text{TMAI})$   $31.3 \text{ mol}\%$ であった。固体触媒は、 $1 \text{ g}$  当たり  $0.084 \text{ mmol}$  の  $\text{Zr}$  と  $5.43 \text{ mmol}$  の  $\text{Al}$  を含有していた。

【0098】

##### (3) エチレン重合評価

10

20

30

40

50

上記で調製した固体触媒を用いたこと以外は、実施例 8 記載の方法と同様にエチレン重合を実施した。このときのエチレン重合活性は、 $492 \text{ kg-PE/mol-Zr} \cdot \text{atm} \cdot \text{hr}$ であった。この際、重合容器壁や攪拌羽へのポリマーの付着は認められなかった。

【 0 0 9 9 】

【 表 2 】

	Yield (%)	Me(MMAO) (mol%)	Me(TMAL) (mol%)	iBu(MMAO) (mol%)	iBu(TIBAL) (mol%)
実施例10	75	66.8	28.0	1.8	3.5
比較例7	90	61.7	5.8	24.1	8.4

MMAO：修飾メチルアルミニノキサン

10

20

30

40

【 0 1 0 0 】

50

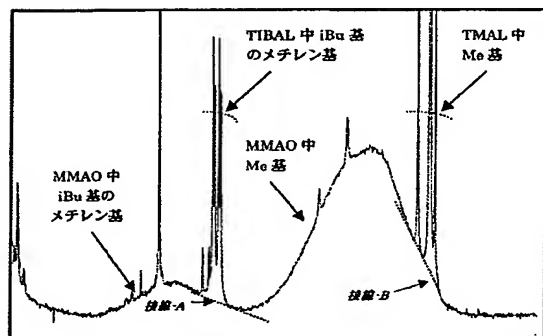
## 【発明の効果】

本発明における修飾メチルアルミノキサン調製物は、アルミノキサン由来のメチル基を高い割合で含み、かつアルミノキサン由来のメチル基以外のアルキル基を低い割合で含む。これと遷移金属化合物とを組合せて調製したオレフィン重合触媒は、重合活性が高くかつ安定した活性を示す。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に従い得られた修飾メチルアルミノキサン調製物の $^1\text{H}$ -NMRチャートである。

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 豊田 浩二

山口県光市浅江三丁目十二番二十五号 ニューアルカンシェル102号

(72)発明者 高杉 敏弘

山口県徳山市大字大島二四五

(72)発明者 金澤 秀樹

山口県新南陽市政所四丁目六番6-201号

Fターム(参考) 4H048 AA02 AB40 BE60 VA80

4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC02 AC22 AC28 AC32 AC42 AC46  
AC47 AC48 AD01 AD05 AD06 AD11 AD13 AD16 AD19 BA00A  
BA01B BB00A BB01B BC25B CA24A CA25A CA27A CA28A CA29A EA01  
EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09 EB18 EB22 EB26 EC01  
GB01